

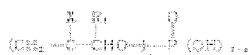
PHOSPHORIC ACID ESTER, ITS PRODUCTION AND PHOSPHORIC ACID ESTER POLYMER

Publication number: JP8231564 (A)
Publication date: 1996-09-10
Inventor(s): NAGANO HIDEAKI; YURUGI KEIJI; NAKAGAWA KOICHI; KITA YUICHI +
Applicant(s): NIPPON CATALYTIC CHEM IND +
Classification:
- international: C07F9/09; C08F30/02; C09D7/12; C07F9/00; C08F30/00; C09D7/12; (IPC1-7): C07F9/09; C08F30/02; C09D7/12
- European: C08F30/02
Application number: JP19950040604 19950228
Priority number(s): JP19950040604 19950228

Abstract of JP 8231564 (A)

PURPOSE: To obtain the subject new ester useful for various uses such as an adhesiveness improver in coating, a flame retardant, an antistatic agent and an ion exchange resin by reacting an allyl alcohol-based compound with a phosphorus compound and obtain a polymer by polymerizing the resultant ester.

CONSTITUTION: This phosphoric acid ester is expressed by formula I [R1 is H or an organic residue; (n) is 1 or 2; X is CN, COR2 (R2 is an organic residue) or COOR2]. The phosphoric acid ester of formula I is obtained by reacting, e.g. an allyl alcohol-based compound of formula II with a phosphorus compound, preferably in the presence of a polymerization inhibitor. The phosphoric acid ester polymer is obtained by polymerizing the phosphoric acid ester of formula I and has a structural unit expressed by formula III or IV and has 1000-1000000 number-average molecular weight.



Data supplied from the **espacenet** database — Worldwide

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平8-231564

(43)公開日 平成8年(1996)9月10日

(51)Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 7 F 9/09		9450-4H	C 0 7 F 9/09	K
		9450-4H		U
C 0 8 F 30/02	M N S		C 0 8 F 30/02	M N S
// C 0 9 D 7/12	P S L		C 0 9 D 7/12	P S L
	P S M			P S M
審査請求 未請求 請求項の数4 O L (全 11 頁)				

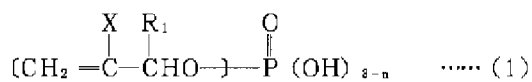
(21)出願番号	特願平7-40604	(71)出願人	000004628 株式会社日本触媒 大阪府大阪市中央区高麗橋4丁目1番1号
(22)出願日	平成7年(1995)2月28日	(72)発明者	長野 英明 兵庫県姫路市網干区興浜字西沖992番地の 1 株式会社日本触媒機能開発研究所内
		(72)発明者	万木 啓嗣 兵庫県姫路市網干区興浜字西沖992番地の 1 株式会社日本触媒機能開発研究所内
		(72)発明者	中川 浩一 兵庫県姫路市網干区興浜字西沖992番地の 1 株式会社日本触媒機能開発研究所内
		(74)代理人	弁理士 原 謙三
		最終頁に続く	

(54)【発明の名称】 リン酸エステルおよびその製造方法並びにリン酸エステル重合体

(57)【要約】

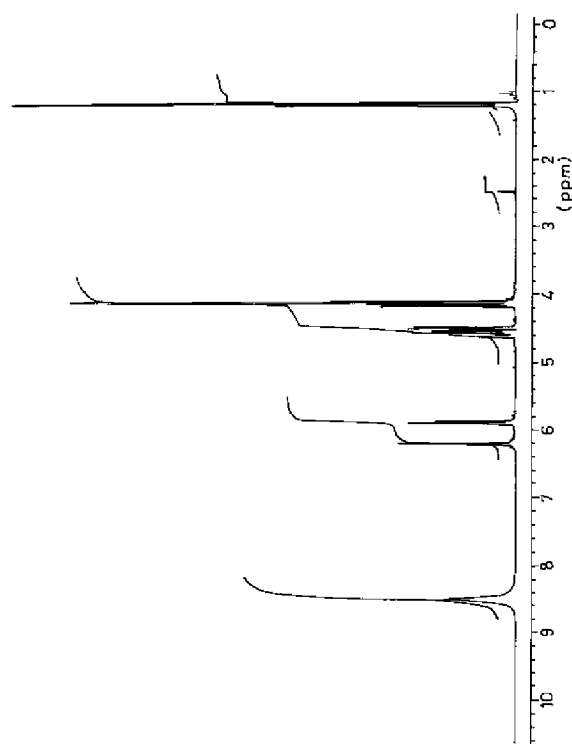
【構成】 一般式(1)

【化17】



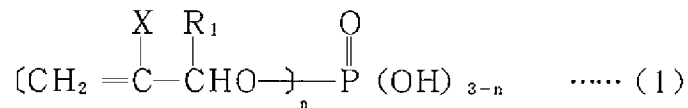
(式中、R₁ は水素原子または有機残基を表し、nは1または2を表し、Xは-CN基、-COR₂基または-COOR₂基を表し、かつ、上記R₂は有機残基を表す)で表される新規なリン酸エステル。上記リン酸エステルの生成は、¹H-NMR、¹³C-NMR、および赤外吸収スペクトル(IR)を測定することにより確認した。

【効果】 リン酸エステル、および、該リン酸エステルを重合させて得られるリン酸エステル重合体は、例えば、いわゆる塗料の密着性向上剤として用いることができる。



【特許請求の範囲】

【請求項1】一般式(1)

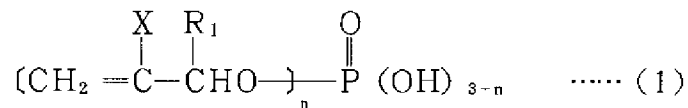


(式中、 R_1 は水素原子または有機残基を表し、 n は1または2を表し、 X は $-\text{CN}$ 基、 $-\text{COR}_2$ 基または $-\text{COOR}_2$ 基を表し、かつ、上記 R_2 は有機残基を表す)で表されるリン酸エステル。

【請求項2】上記 R_1 が水素原子であり、 X が $-\text{COOR}_2$ 基であり、かつ、該 R_2 が炭素数1~18のアルキル基である請求項1記載のリン酸エステル。

【請求項3】一般式(2)

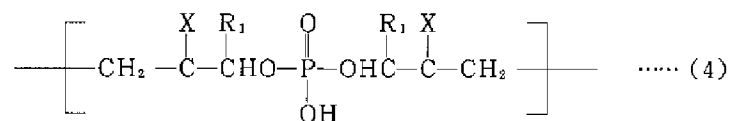
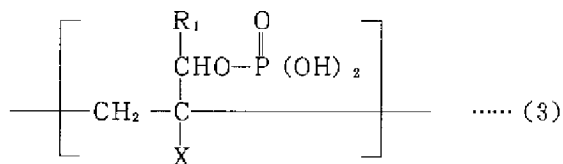
【化2】



(式中、 R_1 は水素原子または有機残基を表し、 n は1または2を表し、 X は $-\text{CN}$ 基、 $-\text{COR}_2$ 基または $-\text{COOR}_2$ 基を表し、かつ、上記 R_2 は有機残基を表す)で表されるリン酸エステルの製造方法。

【請求項4】一般式(3)

【化4】



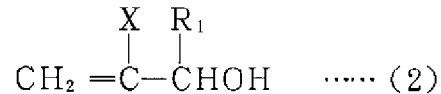
(式中、 R_1 は水素原子または有機残基を表し、 X は $-\text{CN}$ 基、 $-\text{COR}_2$ 基または $-\text{COOR}_2$ 基を表し、かつ、上記 R_2 は有機残基を表す)で表される構造単位を有する数平均分子量1,000~1,000,000のリン酸エステル重合体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、新規なリン酸エステルおよびその製造方法並びに新規なリン酸エステル重合体に関するものである。

【化1】



(式中、 R_1 は水素原子または有機残基を表し、 X は $-\text{CN}$ 基、 $-\text{COR}_2$ 基または $-\text{COOR}_2$ 基を表し、かつ、上記 R_2 は有機残基を表す)で表されるアリルアルコール系化合物と、リン化合物とを反応させることを特徴とする一般式(1)

【化3】

(式中、 R_1 は水素原子または有機残基を表し、 X は $-\text{CN}$ 基、 $-\text{COR}_2$ 基または $-\text{COOR}_2$ 基を表し、かつ、上記 R_2 は有機残基を表す)で表される構造単位、および/または、一般式(4)

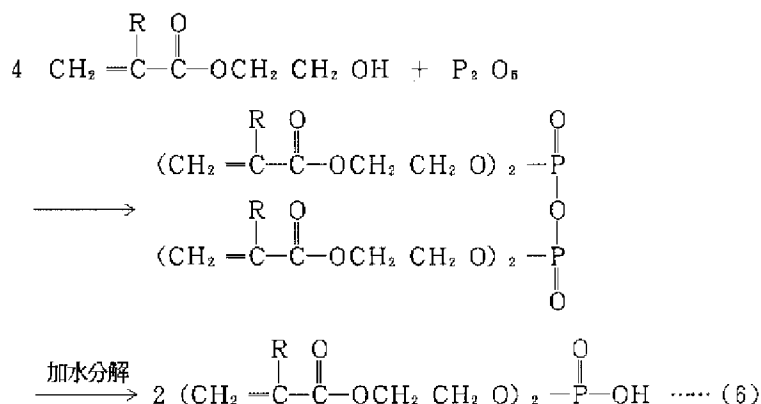
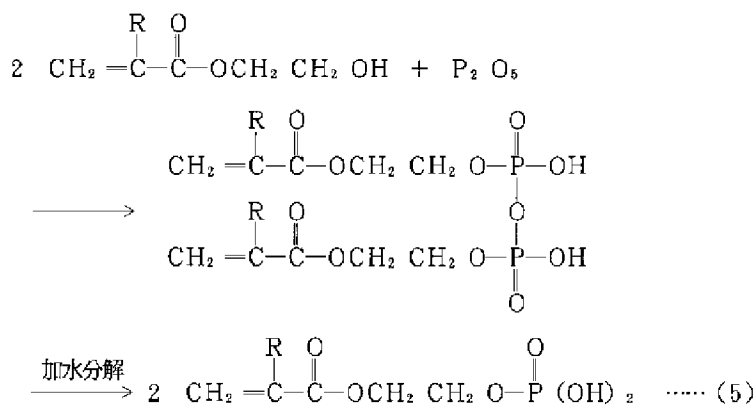
【化5】

【0002】

【従来の技術】ヒドロキシル基を有する化合物とリン化合物とを反応させて有機リン酸エステルを製造する方法は公知である。例えば、上記ヒドロキシル基を有する化合物である2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレートと、リン化合物である五酸化リンとを反応させると、次式(5)・(6)に示すリン酸エステルの混合物が得られる(高分子加工 39巻2号(1990) p38~p39等)。

【0003】

【化6】



【0004】(式中、Rは水素原子またはメチル基を表す)

そして、上記2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート等のヒドロキシアルキル(メタ)アクリレートのリン酸エステルについては、従来より製造方法並びに各種用途についての検討が種々なされている。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、アリルアルコール系化合物のリン酸エステルについては、未だ知られていない。

【0006】本発明の目的は、種々の用途に利用され得る、新規なアリルアルコール系化合物のリン酸エステルおよびその製造方法並びに新規なリン酸エステル重合体を提供することにある。

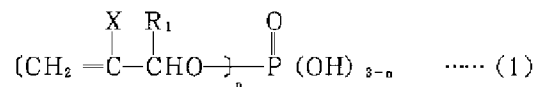
【0007】

【課題を解決するための手段】本願発明者等は、新規なアリルアルコール系化合物のリン酸エステルを提供すべく鋭意検討した結果、アリルアルコール系化合物と、リン化合物とを反応させることにより上記リン酸エステルが得られることを見い出して、本発明を完成させるに至った。

【0008】即ち、本発明は、一般式(1)

【0009】

【化7】



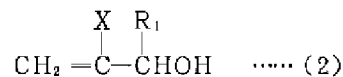
【0010】(式中、R₁は水素原子または有機残基を表し、nは1または2を表し、Xは-CN基、-COR₂基または-COOR₂基を表し、かつ、上記R₂は有機残基を表す)で表されるリン酸エステルに関するものである。

【0011】また、本発明は、上記R₁が水素原子であり、Xが-COOR₂基であり、かつ、該R₂が炭素数1~18のアルキル基であるリン酸エステルに関するものである。

【0012】さらに、本発明は、一般式(2)

【0013】

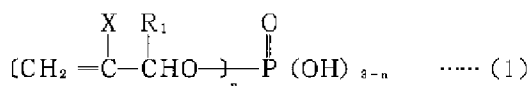
【化8】



【0014】(式中、R₁は水素原子または有機残基を表し、Xは-CN基、-COR₂基または-COOR₂基を表し、かつ、上記R₂は有機残基を表す)で表されるアリルアルコール系化合物と、リン化合物とを反応させることを特徴とする一般式(1)

【0015】

【化9】

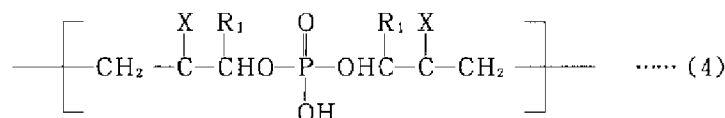


【0016】(式中、 R_1 は水素原子または有機残基を表し、 n は1または2を表し、 X は $-\text{CN}$ 基、 $-\text{COR}_2$ 基または $-\text{COOR}_2$ 基を表し、かつ、上記 R_2 は有機残基を表す)で表されるリン酸エステルの製造方法に関するものである。

【0017】また、本発明は、一般式(3)

【0018】

【化10】

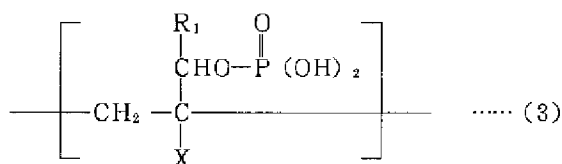


【0021】(式中、 R_1 は水素原子または有機残基を表し、 X は $-\text{CN}$ 基、 $-\text{COR}_2$ 基または $-\text{COOR}_2$ 基を表し、かつ、上記 R_2 は有機残基を表す)で表される構造単位を有する数平均分子量 1,000~1,000,000 のリン酸エステル重合体に関するものである。

【0022】以下に本発明を詳しく説明する。本発明にかかる前記一般式(1)で表されるリン酸エステルは、特に限定されるものではないが、式中、 R_1 で示される置換基が水素原子または有機残基で構成され、 n が1または2であり、 X で示される置換基が $-\text{CN}$ 基、 $-\text{COR}_2$ 基または $-\text{COOR}_2$ 基で構成され、かつ、上記 R_2 で示される置換基が有機残基で構成される化合物である。そして、これら化合物のうち、 R_1 で示される置換基が水素原子であり、 X で示される置換基が $-\text{COOR}_2$ 基であり、かつ、 R_2 で示される置換基が炭素数1~18のアルキル基である化合物がより好ましい。また、上記 R_2 で示される置換基は、炭素数1~8のアルキル基がさらに好ましく、炭素数1~4のアルキル基が最も好ましい。

【0023】また、本発明にかかる前記一般式(3)で表される構造単位および/または前記一般式(4)で表される構造単位を有するリン酸エステル重合体は、特に限定されるものではないが、これら式中、 R_1 で示される置換基が水素原子または有機残基で構成され、 X で示される置換基が $-\text{CN}$ 基、 $-\text{COR}_2$ 基または $-\text{COOR}_2$ 基で構成され、かつ、上記 R_2 で示される置換基が有機残基で構成される重合体である。また、リン酸エステル重合体の数平均分子量は、1,000~1,000,000の範囲内である。特に、数平均分子量10,000~500,000のリン酸エステル重合体は、通常のラジカル重合により容易に得られると共に、取り扱い易いので有用である。

【0024】本発明にかかるリン酸エステルの製造方法において原料として用いられる前記一般式(2)で表されるアリルアルコール系化合物は、特に限定されるものではないが、式中、 R_1 で示される置換基が水素原子ま



【0019】(式中、 R_1 は水素原子または有機残基を表し、 X は $-\text{CN}$ 基、 $-\text{COR}_2$ 基または $-\text{COOR}_2$ 基を表し、かつ、上記 R_2 は有機残基を表す)で表される構造単位、および/または、一般式(4)

【0020】

【化11】

たは有機残基で構成され、 X で示される置換基が $-\text{CN}$ 基、 $-\text{COR}_2$ 基または $-\text{COOR}_2$ 基で構成され、かつ、上記 R_2 で示される置換基が有機残基で構成される化合物である。

【0025】上記 R_2 で示される置換基とは、具体的には、炭素数1~18の直鎖状、枝分かれ鎖状、若しくは環状のアルキル基、炭素数1~8のヒドロキシアルキル基、炭素数2~20のアルコキシアルキル基、炭素数1~18のハロゲン化アルキル基、アリール基を示す。

【0026】前記一般式(2)で表されるアリルアルコール系化合物としては、具体的には、例えば、メチル- α -ヒドロキシメチルアクリレート、エチル- α -ヒドロキシメチルアクリレート、 n -ブチル- α -ヒドロキシメチルアクリレート、2-エチルヘキシル- α -ヒドロキシメチルアクリレート、メチル- α -(1-ヒドロキシエチル)アクリレート、エチル- α -(1-ヒドロキシエチル)アクリレート、ブチル- α -(1-ヒドロキシエチル)アクリレート、2-エチルヘキシル- α -(1-ヒドロキシエチル)アクリレート等のアルキル- α -ヒドロキシアルキルアクリレート類； α -ヒドロキシメチルアクリロニトリル、 α -(1-ヒドロキシエチル)アクリロニトリル等の α -ヒドロキシアルキルアクリロニトリル類；メチル- α -ヒドロキシメチルビニルケトン、エチル- α -ヒドロキシメチルビニルケトン、メチル- α -(1-ヒドロキシエチル)ビニルケトン、エチル- α -(1-ヒドロキシエチル)ビニルケトン等のアルキル- α -ヒドロキシアルキルビニルケトン類等が挙げられる。

【0027】これらアリルアルコール系化合物は、一種類のみを用いてもよく、また、二種類以上を適宜混合して用いてもよい。上記例示の化合物のうち、メチル- α -ヒドロキシメチルアクリレート、エチル- α -ヒドロキシメチルアクリレート、 n -ブチル- α -ヒドロキシメチルアクリレート、2-エチルヘキシル- α -ヒドロキシメチルアクリレートが、リン化合物との反応性や、重合性等が良好であるので好ましい。

【0028】尚、上記のアリルアルコール系化合物は、従来公知の方法、例えば、相当するビニル化合物とアルデヒド化合物とをトリエチレンジアミン等の触媒の存在下で反応させる（アメリカ特許 第 3,743,669号等）ことにより、容易に得ることができる。

【0029】本発明にかかるリン酸エステルの製造方法において原料として用いられるリン化合物としては、例えば、五酸化リン（無水リン酸）、ポリリン酸、オキシ塩化リン等が挙げられるが、特に限定されるものではない。

【0030】上記のリン酸エステルは、アリルアルコール系化合物と、リン化合物とを反応させることにより容易に製造される。リン酸エステルの製造方法、即ち、アリルアルコール系化合物とリン化合物との反応方法は、特に限定されるものではなく、従来公知の種々の方法（つまり、ヒドロキシル基を有する化合物とリン化合物とを反応させて有機リン酸エステルを製造する従来公知の方法）を転用することができるが、これら反応方法のうち、例えば、アリルアルコール系化合物にリン化合物を少量ずつ添加する方法が好適である。

【0031】アリルアルコール系化合物に対するリン化合物の添加量は、所望するリン酸エステルにおけるアリルアルコール系化合物に由来する置換基の個数、即ち、前記nの値にもよるが、該アリルアルコール系化合物1モルに対して0.02モル～1.0モルの範囲内とすればよい。リン化合物の添加量が0.02モルよりも少ない場合には、反応後に残る未反応のアリルアルコール系化合物が多くなるので好ましくない。また、リン化合物の添加量が1.0モルよりも多い場合には、反応後に残る未反応のリン化合物が多くなるので好ましくない。

【0032】上記の反応を行う際の反応条件等は、特に限定されるものではないが、原料であるアリルアルコール系化合物、並びに、生成物であるリン酸エステルは、分子中にビニル基を含有しているので、重合し易い性質を有している。従って、アリルアルコール系化合物とリン化合物とを反応させる際には、該アリルアルコール系化合物やリン酸エステルの重合を抑制するために、反応系に重合防止剤（または重合禁止剤）や分子状酸素を添加することが好ましい。

【0033】重合防止剤としては、例えば、ヒドロキノ、ヒドロキノモノメチルエーテル、p-ベンゾキノ、t-ブチルカテコール、フェノチアジン等が挙げられるが、特に限定されるものではない。これら重合防止剤は、一種類のみを用いてもよく、また、二種類以上を適宜混合して用いてもよい。また、重合防止剤の添加量は、特に限定されるものではないが、例えば、得られるリン酸エステルに対する割合が、0.001重量%～5重量%の範囲内となるようにすればよい。分子状酸素としては、例えば、空気を用いることができる。この場合、反応系、つまり、アリルアルコール系化合物中に空気を吹

き込む（いわゆる、バブリング）ようにすればよい。そして、上記重合を十分に抑制するために、重合防止剤と分子状酸素とを併用することが好ましい。

【0034】アリルアルコール系化合物とリン化合物との反応は発熱反応であるので、両者を反応させる際には、反応系から余分な熱を除去すると共に、該反応系から除去される熱量に見合う量のリン化合物を反応系に添加することにより、反応温度をほぼ一定に保ちながら反応を進行させることが好ましい。但し、上記反応は、必ずしもほぼ一定の反応温度で進行させる必要はない。

【0035】上記の反応温度は、特に限定されるものではないが、前記した重合を抑制するために、0℃～150℃の範囲内が好ましく、30℃～120℃の範囲内が特に好ましい。反応温度が0℃よりも低い場合には、反応時間が長くなり過ぎ、リン酸エステルを効率的に製造することができなくなるので好ましくない。また、反応温度が150℃よりも高い場合には、前記した重合を抑制することができなくなるので好ましくない。そして、反応時間は、上記反応が完結するように、反応温度や、アリルアルコール系化合物およびリン化合物の種類や組み合わせ、使用量等に応じて、適宜設定すればよい。また、反応圧力は、特に限定されるものではなく、常圧（大気圧）、減圧、加圧の何れであってもよい。

【0036】反応終了後、必要に応じて反応系に所定量の水を加えて加水分解することにより、所望するリン酸エステルが容易に得られる。即ち、本発明にかかる新規なリン酸エステルが容易に得られる。尚、加水分解の方法は、特に限定されるものではない。

【0037】本発明にかかるリン酸エステル重合体は、上記のリン酸エステルを単独で重合させるか、或いは、リン酸エステルと共重合可能な共重合体と共重合させることにより、容易に製造される。リン酸エステル重合体の製造方法は、特に限定されるものではなく、例えば、ラジカル重合開始剤等の重合開始剤を用いる重合方法；イオン化放射線、電子線等の放射線や、紫外線を照射する重合方法；加熱による重合方法等、従来公知の種々の方法を採用することができる。尚、上記の共重合体は、例えばスチレン系化合物やアクリル酸系化合物等が挙げられるが、特に限定されるものではない。つまり、本発明にかかるリン酸エステル重合体を構成する前記一般式（3）・（4）で示される構造単位以外の構造単位は、特に限定されるものではない。また、共重合体の使用量、即ち、リン酸エステルと共重合体との割合は、特に限定されるものではない。

【0038】上記の重合開始剤としては、例えば、過酸化物；2,2'-アゾビスイソブチロニトリル等のアゾ化合物等が挙げられるが、特に限定されるものではない。また、重合開始剤の使用量や、重合反応の反応条件等は、特に限定されるものではない。得られるリン酸エステル重合体の重合度は、数平均分子量が1,000～1,000,000

の範囲内となるような値が好ましい。尚、上記の重合反応は、窒素ガス等の不活性ガス雰囲気下で行うことが好ましい。

【0039】以上のように、本発明にかかる前記一般式(1)で表される新規なリン酸エステルは、前記一般式(2)で表されるアリルアルコール系化合物と、リン化合物とを反応させることにより容易に得られる。また、本発明にかかる新規なリン酸エステル重合体は、前記一般式(3)で表される構造単位、および／または、一般式(4)で表される構造単位を有しており、該リン酸エステル重合体の数平均分子量は、1,000~1,000,000の範囲内である。

【0040】上記のリン酸エステルおよびリン酸エステル重合体は、従来公知の有機リン酸エステルの用途と同様の用途に供することができる。例えば、リン酸エステルやリン酸エステル重合体は、いわゆる塗料の密着性向上剤として用いることができる。つまり、リン酸エステルやリン酸エステル重合体を塗料に添加することにより、被塗布物に対する塗膜の密着性を向上させることができる。また、リン酸エステルやリン酸エステル重合体は、難燃剤、帯電防止剤、防曇剤、或いは、感光性樹脂の硬化促進剤、各種触媒、イオン交換樹脂等として好適に用いることができる。尚、リン酸エステルやリン酸エステル重合体は、例えば、ウレタンアクリレート等の(メタ)アクリル酸系樹脂等の紫外線硬化型樹脂等に添加することができる。また、リン酸エステルやリン酸エステル重合体の物性は、前記 R_1 、X、および R_2 で示される置換基や、nの値を適宜組み合わせることにより、或る程度変更することが可能である。

【0041】

【作用】本発明にかかる前記一般式(1)で表される新規なリン酸エステルは、前記一般式(2)で表されるアリルアルコール系化合物と、リン化合物とを反応させることにより容易に得られる。また、上記の構成によれば、新規なリン酸エステル重合体は、前記一般式(3)で表される構造単位、および／または、一般式(4)で表される構造単位を有しており、該リン酸エステル重合体の数平均分子量は、1,000~1,000,000の範囲内である。

【0042】上記のリン酸エステルおよびリン酸エステル重合体は、従来公知の有機リン酸エステルの用途と同様の用途に供することができる。例えば、リン酸エステルやリン酸エステル重合体は、いわゆる塗料の密着性向上剤として用いることができる。また、リン酸エステルやリン酸エステル重合体は、難燃剤、帯電防止剤、防曇剤、或いは、感光性樹脂の硬化促進剤、各種触媒、イオン交換樹脂等として好適に用いることができる。

【0043】

【実施例】以下、実施例および比較例により、本発明をさらに具体的に説明するが、本発明はこれらにより何ら

限定されるものではない。

【0044】〔実施例1〕温度計、ガス吹き込み管および攪拌装置を取り付けた100mlの反応容器に、アリルアルコール系化合物としてのエチル- α -ヒドロキシメチルアクリレート39g(0.3モル)と、重合防止剤としてのヒドロキノンモノメチルエーテル0.04gとを仕込んで攪拌した。次に、上記の反応溶液中に空気を吹き込むと共に、該反応容器内の温度を45℃~55℃の範囲内に保ちながら、リン化合物としての五酸化リン21.3g(0.15モル)を徐々に該反応溶液に添加した。

【0045】添加終了後、上記の反応溶液を50℃で4時間攪拌することによりさらに反応させて、黒黄色の透明液体41.3gを得た。そして、反応終了後、反応溶液、即ち、上記の透明液体に水2.7gを添加し、50℃で1時間攪拌することにより加水分解を行って、黄褐色の透明液体44.0gを得た。

【0046】以上のようにして得た黄褐色の透明液体について、 $^1\text{H-NMR}$ 、 $^{13}\text{C-NMR}$ 、および赤外吸収スペクトル(IR)を測定することにより、物質の同定を行った。その結果、反応生成物である上記の透明液体が本発明にかかる新規なリン酸エステルであることを確認した。反応生成物の $^1\text{H-NMR}$ のチャートを図1に、赤外吸収スペクトルを図2にそれぞれ示す。

【0047】〔実施例2〕実施例1で得られたリン酸エステル10gと、重合開始剤としての2,2'-アゾビスイソブチロニトリル0.005gとを試験管に入れ、窒素置換した後、該試験管を密栓した。次に、上記のリン酸エステルを80℃に加熱することにより、該リン酸エステルの重合反応を行って重合体を得た。

【0048】以上のようにして得た重合体について、 $^1\text{H-NMR}$ 、 $^{13}\text{C-NMR}$ 、および赤外吸収スペクトルを測定することにより、物質の同定を行った。その結果、上記の重合体が本発明にかかる新規なリン酸エステル重合体であることを確認した。また、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)により測定したリン酸エステル重合体の数平均分子量は45,000であった。重合体の赤外吸収スペクトルを図3に示す。

【0049】〔実施例3〕イソホロンジイソシアネート2モル、トリエチレングリコール1モル、および2-ヒドロキシエチルアクリレート2モルを所定の方法によって反応させることにより、紫外線硬化型樹脂の単量体であるウレタンアクリレートを合成した。次に、上記のウレタンアクリレート50gと、実施例1で得られたリン酸エステル25gと、紫外線硬化型樹脂の単量体である1,6-ヘキサジオールジアクリレート25gと、光重合開始剤であるベンジルジメチルケタール(チバガイギー株式会社製;商品名 イルガキュア-651)3gとを混合することにより、単量体組成物を調製した。

【0050】次いで、上記の単量体組成物を被塗布物である鋼板パネル上に、いわゆるスピンコートを用いて10

μm の厚みとなるように塗布した。その後、該鋼板パネルをコンベアを用いて3m/分の速度で移動させながら、鋼板パネルからの高さが10cmとなるように設置された80 W/cmの高圧水銀灯から、塗布された上記単量体組成物に紫外線を照射した。そして、上記の条件下で紫外線を1回照射することにより、単量体組成物を紫外線硬化させ、粘着力の無い（タックフリー）硬化塗膜を得た。

【0051】以上のようにして得た硬化塗膜の鋼板パネルに対する密着性を評価するために、いわゆる基盤目テープ剥離試験を行った。即ち、先ず、鋼板パネル上の10mm四方の硬化塗膜に1mm間隔で切れ目を入れることにより、100個の小片（柵目）に分割した。次いで、該小片にセロファンテープを圧着した後、上記セロファンテープを勢いよく鋼板パネルから剥離し、この剥離動作によって鋼板パネルから剥離した上記小片の個数を調べた。その結果、上記の剥離動作によって剥離した小片は無かった。つまり、「剥離しなかった小片の個数/分割した小片の個数=100/100」であった。

【0052】〔実施例4〕温度計、ガス吹き込み管および攪拌装置を取り付けた100mlの反応容器に、アリルアルコール系化合物としてのエチル- α -ヒドロキシメチルアクリレート52g（0.4モル）と、重合防止剤としてのヒドロキノンモノメチルエーテル0.05gとを仕込んで攪拌した。次に、上記の反応溶液中に空気を吹き込むと共に、該反応容器内の温度を45℃～55℃の範囲内に保ちながら、リン化合物としての五酸化リン14.2g（0.1モル）を徐々に該反応溶液に添加した。

【0053】添加終了後、上記の反応溶液を50℃で4時間攪拌することによりさらに反応させて、黄色の透明液体66.2gを得た。そして、反応終了後、反応溶液、即ち、上記の透明液体に水1.8gを添加し、50℃で1時間攪拌することにより加水分解を行って、黄色の透明液体68.0gを得た。

【0054】以上のようにして得た黄色の透明液体について、実施例1と同様にして物質の同定を行った。その結果、反応生成物である上記の透明液体が本発明にかかる新規なリン酸エステルであることを確認した。反応生成物の $^1\text{H-NMR}$ のチャートを図4に、赤外吸収スペクトルを図5にそれぞれ示す。

【0055】〔実施例5〕実施例4で得られたリン酸エステル8g、共重合体としてのスチレン2g、および、重合開始剤としての2,2'-アゾビスイソブチロニトリル0.005gを試験管に入れ、窒素置換した後、該試験管を密栓した。次に、上記のリン酸エステルを80℃に加熱することにより、該リン酸エステルの重合反応を行って重合体を得た。

【0056】以上のようにして得た重合体について、実施例2と同様にして物質の同定を行った。その結果、上記の重合体が本発明にかかる新規なリン酸エステル重合体であることを確認した。また、ゲルパーミエーション

クロマトグラフィーにより測定したリン酸エステル重合体の数平均分子量は33,000であった。重合体の赤外吸収スペクトルを図6に示す。

【0057】〔比較例1〕実施例3におけるリン酸エステル重合体を用いない以外は実施例3と同様の操作を行い、比較用単量体組成物を調製した。つまり、紫外線硬化型樹脂の単量体であるウレタンアクリレートおよび1,6-ヘキサンジオールジアクリレートと、光重合開始剤であるベンジルジメチルケタールとを混合することにより、比較用単量体組成物を調製した。

【0058】次いで、実施例3と同様の操作を行って比較用単量体組成物を紫外線硬化させ、比較用硬化塗膜を得た。そして、上記比較用硬化塗膜の鋼板パネルに対する密着性をいわゆる基盤目テープ剥離試験を行って評価した。その結果、剥離動作によって68個の小片が剥離した。つまり、「剥離しなかった小片の個数/分割した小片の個数=32/100」であった。

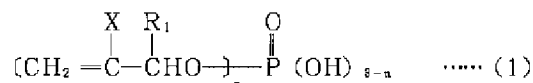
【0059】上記実施例1・2・4・5の結果から明らかなように、本実施例にかかる方法によれば、新規なリン酸エステルおよび新規なリン酸エステル重合体を容易に得ることができる。また、上記実施例3および比較例1の結果から明らかなように、上記のリン酸エステル重合体は、いわゆる塗料の密着性向上剤として好適に用いることができることがわかる。

【0060】

【発明の効果】本発明は、以上のように、一般式（1）

【0061】

【化12】



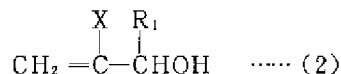
【0062】（式中、 R_1 は水素原子または有機残基を表し、 n は1または2を表し、 X は $-\text{CN}$ 基、 $-\text{COR}_2$ 基または $-\text{COOR}_2$ 基を表し、かつ、上記 R_2 は有機残基を表す）で表されるリン酸エステルに関するものである。

【0063】また、本発明は、以上のように、上記 R_1 が水素原子であり、 X が $-\text{COOR}_2$ 基であり、かつ、該 R_2 が炭素数1～18のアルキル基であるリン酸エステルに関するものである。

【0064】さらに、本発明は、以上のように、一般式（2）

【0065】

【化13】

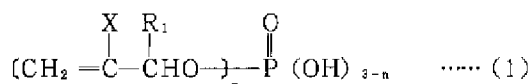


【0066】（式中、 R_1 は水素原子または有機残基を表し、 X は $-\text{CN}$ 基、 $-\text{COR}_2$ 基または $-\text{COOR}_2$ 基を表し、かつ、上記 R_2 は有機残基を表す）で表され

るアリルアルコール系化合物と、リン化合物とを反応させることを特徴とする一般式(1)

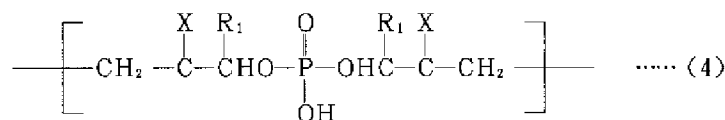
【0067】

【化14】



【0068】(式中、 R_1 は水素原子または有機残基を表し、 n は1または2を表し、 X は $-\text{CN}$ 基、 $-\text{COR}_2$ 基または $-\text{COOR}_2$ 基を表し、かつ、上記 R_2 は有機残基を表す)で表されるリン酸エステルの製造方法に関するものである。

【0069】また、本発明は、以上のように、一般式(3)



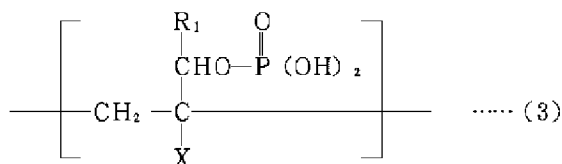
【0073】(式中、 R_1 は水素原子または有機残基を表し、 X は $-\text{CN}$ 基、 $-\text{COR}_2$ 基または $-\text{COOR}_2$ 基を表し、かつ、上記 R_2 は有機残基を表す)で表される構造単位を有する数平均分子量1,000~1,000,000のリン酸エステル重合体に関するものである。

【0074】上記の方法によれば、前記一般式(1)で表される新規なリン酸エステルは、前記一般式(2)で表されるアリルアルコール系化合物と、リン化合物とを反応させることにより容易に得られる。従って、上記の方法は、新規なリン酸エステルの製造方法として好適に使用されるという効果を奏する。また、上記の構成によれば、新規なリン酸エステル重合体は、前記一般式(3)で表される構造単位、および/または、一般式(4)で表される構造単位を有している。

【0075】上記のリン酸エステルおよびリン酸エステル重合体は、従来公知の有機リン酸エステルの用途と同様の用途に供することができる。例えば、リン酸エステルやリン酸エステル重合体は、いわゆる塗料の密着性向

【0070】

【化15】



【0071】(式中、 R_1 は水素原子または有機残基を表し、 X は $-\text{CN}$ 基、 $-\text{COR}_2$ 基または $-\text{COOR}_2$ 基を表し、かつ、上記 R_2 は有機残基を表す)で表される構造単位、および/または、一般式(4)

【0072】

【化16】

上剤として用いることができる。また、リン酸エステルやリン酸エステル重合体は、難燃剤、帯電防止剤、防曇剤、或いは、感光性樹脂の硬化促進剤、各種触媒、イオン交換樹脂等として好適に用いることができるという効果を奏する。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の一実施例において得られた反応生成物の $^1\text{H-NMR}$ のチャートである。

【図2】上記反応生成物の赤外吸収スペクトルである。

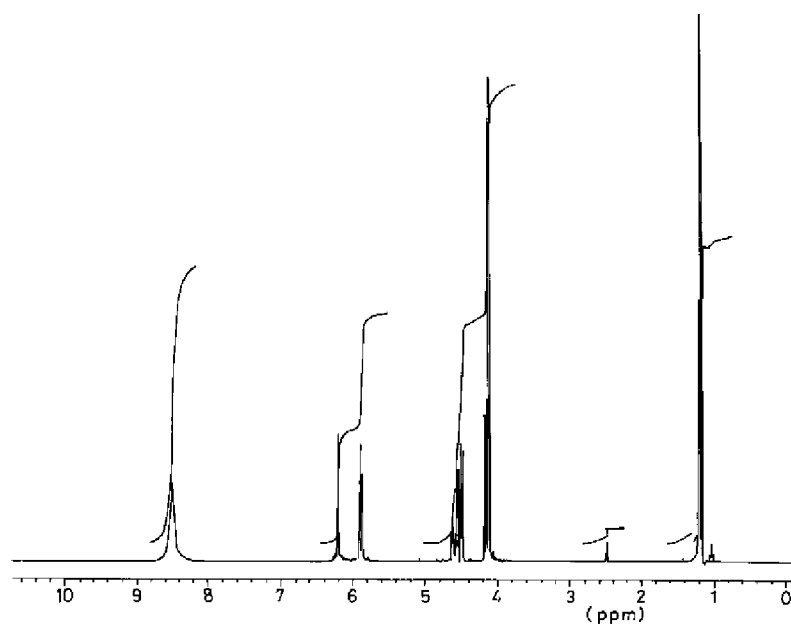
【図3】上記反応生成物を重合させて得られた重合体の赤外吸収スペクトルである。

【図4】本発明の他の実施例において得られた反応生成物の $^1\text{H-NMR}$ のチャートである。

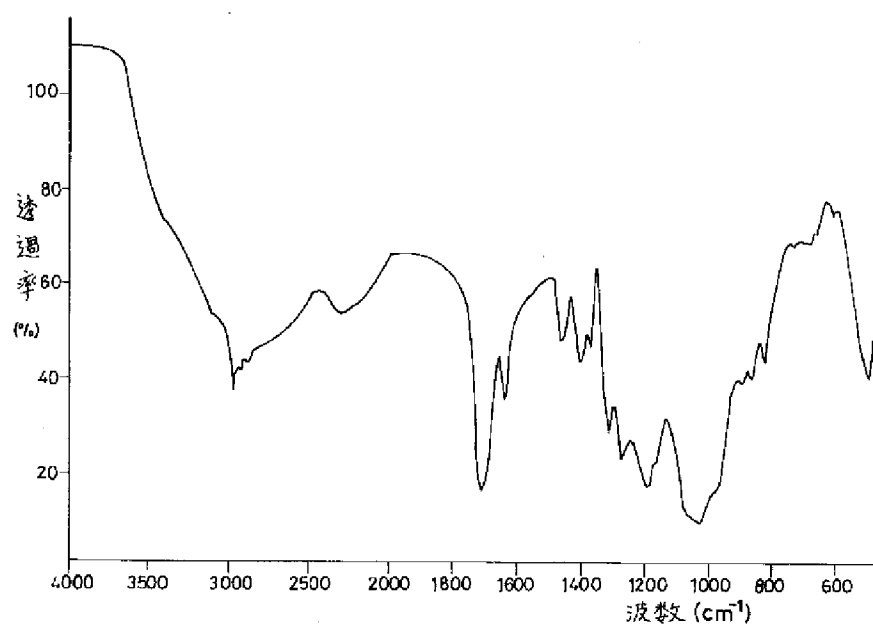
【図5】図4の反応生成物の赤外吸収スペクトルである。

【図6】図4の反応生成物を重合させて得られた重合体の赤外吸収スペクトルである。

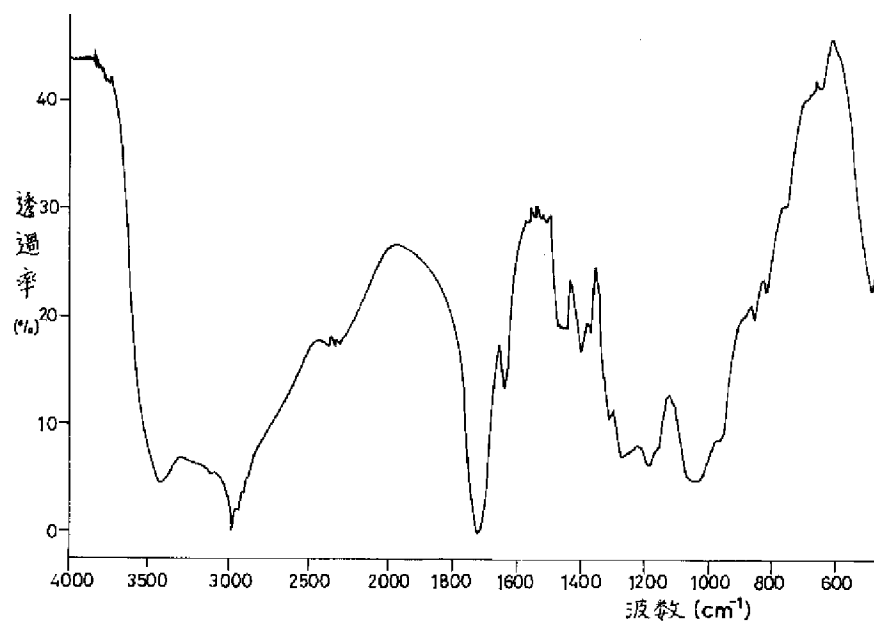
【図1】



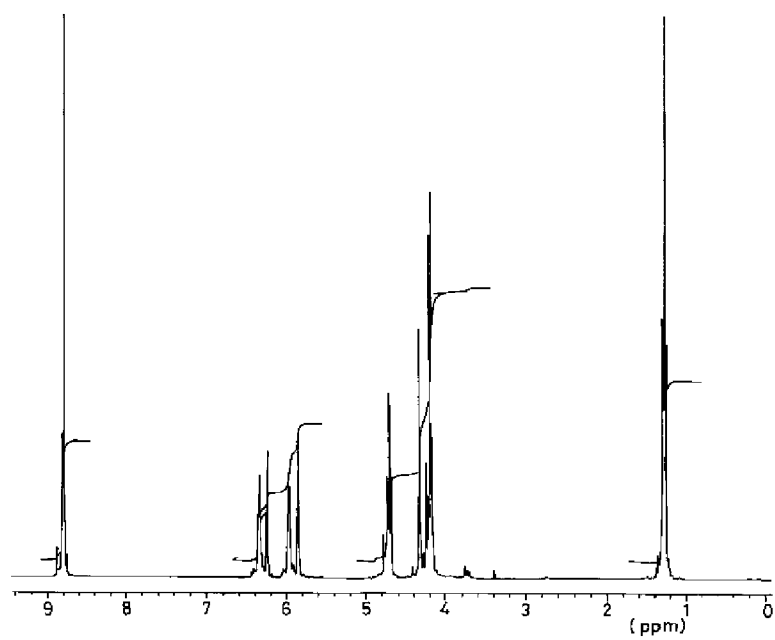
【図2】



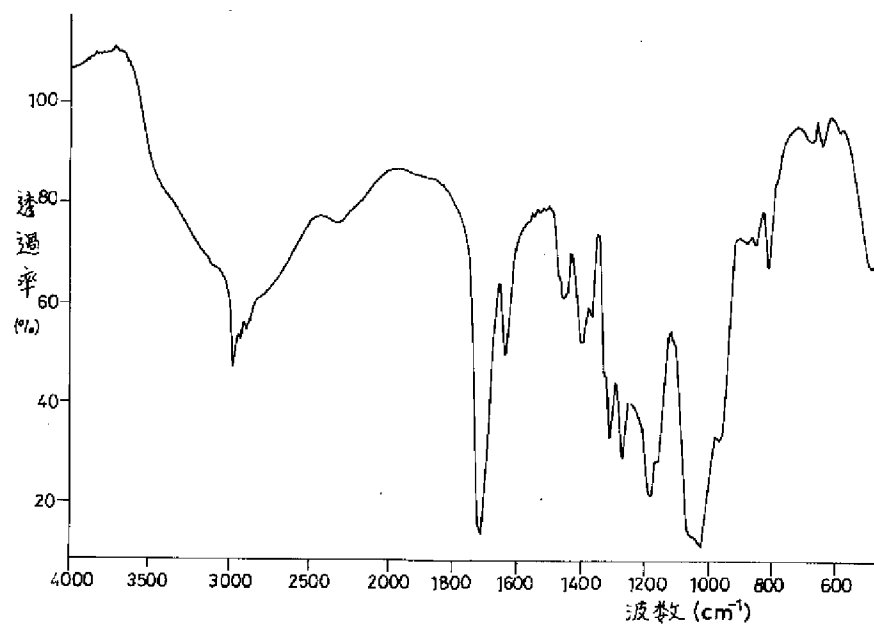
【図3】



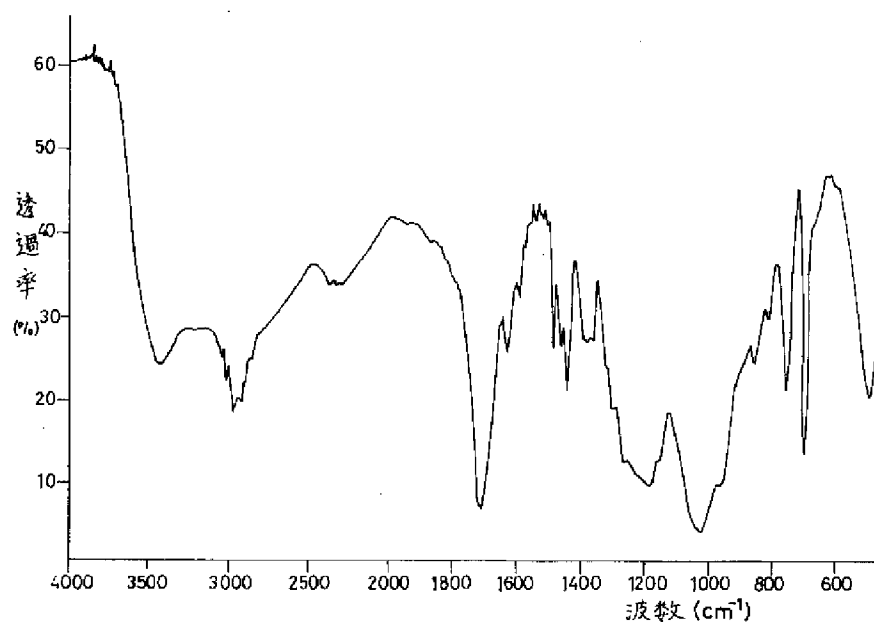
【図4】



【図5】



【図6】



フロントページの続き

(72)発明者 喜多 裕一

兵庫県姫路市網干区興浜字西沖992番地の

1 株式会社日本触媒機能開発研究所内